IAP15 Rec'd PCT/PTO 24 APR 2006 10/576955 PCT/EP2004/052635

#### WO 2005/040486

# Beieredorf Aktiengesellschaft Hamburg

### Insekten abweisendes Textil

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Textil getränkt mit einer Zubereitung enthaltend 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester.

Insekten abweisende Mittel (Insektenabwehrmittel, Insektenvertreibungsmittel, Insektenschutzmittel, Repellentien, Repellents) sind Präparate, die zur Abwehr und/oder Vertreibung von Insekten, aber auch Zecken und Milben äußerlich angewendet werden und verhindem sollen, dass Insekten, Zecken und Milben auf der Haut aktiv werden. Insektenabwehrmittel sollen die Haut vor Belästigung durch Blut saugende oder beißende Insekten und andere Parasiten und/oder Lästlinge schützen, indem sie diese abwehren, bevor sie sich auf der Haut niederlassen, so dass es nicht zu Stichen oder Bissen kommt. Die Mittel wirken dementsprechend nicht als Kontaktgifte, sondern nur als Abwehrmittel, da sie die Tiere nicht töten, sondern lediglich vertreiben.

Demgemäß sind im Sinne der vorliegenden Erfindung unter dem Begriff "Insekten abweisende Mittel" nicht nur solche Formulierungen zu verstehen, die gegen Insekten wirksam sind. Vielmehr gilt das nachstehend Gesagte selbstverständlich auch für solche Präparate, die andere blutsaugende oder beißende Parasiten und/oder Lästlinge (z.B. Spinnen) abwehren oder vertreiben, auch wenn dies im Einzelfall nicht erwähnt sein mag.

25

Stiche oder Bisse von Insekten und anderen Parasiten führen normalerweise zu Quaddelbildung, Rötung und Juckreiz sowie in vereinzelten Fällen zu meist harmlos verlaufenden Infektionen. Insekten, insbesondere Mücken können aber auch Überträger parasitärer und viraler Infektionen (wie z. B. Malaria, Gelbfieber oder Dengue-Fieber) sein. Insgesamt gibt es z. B. nicht weniger als 3000 verschiedene Stechmückenarten, von denen etwa 100 Seuchen verbreiten können. Die Abwehr oder Vertreibung dieser Insekten dient daher insbesondere auch dem Schutz vor solchen Infektionen.

35

30

Schon seit Urzeiten werden die Menschen von stechenden oder beißenden Insekten oder anderen Parasiten geplagt. Dementsprechend alt ist das Bedürfnis der Menschheit nach Insektenabwehrmitteln. Eine schon seit der Frühgeschichte bekannte Methode, lästigen oder schädlichen Insekten ihren Aufenthalt in der Nähe des Menschen unattraktiv oder

unangenehm zu machen, ist das Anzünden von Feuem mit aromatisch oder streng riechenden Kräutern oder Hölzem und starker Rauchentwicklung. Auch die Behandlung der Haut mit stark riechenden Substanzen zur Abwehr von Insekten ist bereits seit der Antike bekannt. Um die letzte Jahrhundertwende war eine Reihe natürlicher ätherischer Öle als Insektenabwehrmittel im Gebrauch, so beispielsweise Anisöl, Bergamottöl, Birkenhotzteer, Campher, Citroneilöl, Eucalyptusöl, Geraniumöl, Kiefemöle, Kokosnußöl, Lavendelöl, Muskatnußöl, Nelkenöl, Orangenblütenöl, Pfefferminzöl, Poleiöle (Pennyroyalöl), Pyrethrum, Thymlanöl und Zimtöl.

5

20

25

30

Wegen ihrer trotz Intensiven Geruchs überwiegend unzureichenden Wirksamkeit und ihrer zum Teil mangelnden Verträglichkeit in höheren Konzentrationen wurden diese Stoffe in heutigen Insektenabwehrmitteln weitgehend durch besser wirksame synthetische Substanzen verdrängt. Es handelt sich dabei überwiegend um hoch siedende Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende bzw. sublimierende kristalline Stoffe, die bei Raumtemperatur langsam verdampfen. Die meisten Repellent-Wirkstoffe gehören den Stoffklassen der Amide, Alkohole, Ester und Ether an.

Ein viel verwendetes Allround-Repellent ist beispielsweise das N,N-Diethyl-3-methylbenzamld (DEET), welches gegen Stechmücken, Bremsen, Sandfliegen, Zecken, Stechfliegen, Milben, Flöhe und Wanzen wirksam ist. Ferner gebräuchlich ist Dimethylphthalat (Palatinol M, DMP) welches gegen Stechmücken (insbesondere Aedesund Anopheles-Arten) wirkt.

Ein weiterer gebräuchlicher Repellent-Wirkstoff ist der 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester (auch als Ethylbutylacetylaminopropionat oder Repellent 3535 bezeichnet), welcher sich durch die folgende Strukturformel auszeichnet:

Repellent 3535 ist gegen Stechmücken (Aedes aegypti, Anopheles albimanus), Tsetsefliegen (Glossinae) und Bremsen (Tabanidae) wirksam.

insekten orientieren sich optisch und mit Hilfe "chemischer Sinne" nach Licht, Form und Farbe. Wärme und Luftfeuchtigkeit sowie dem Gehalt der Luft an Kohlendioxid und

Duftstoffen. Hierzu gehören verschiedene Aminosäuren sowie Ammoniak, Milch- und Buttersäure. Sie "erkennen" für sie viel versprechende Wirtsorganismen insbesondere an deren Körpertemperatur, dem Kohlendioxidausstoß und der durch die kutane Mikroffora erzeugten und emittierten Geruchsstoffe. Die Lockstoffe werden in Richtung zunehmender Konzentration aufgesucht (P. Finkel, E. Siemer, "Repelients zur dermalen Anwendung", Apoth.J. 8, 1986, S. 32-37).

5

10

15

20

25

30

35

Man stellt sich nun die Wirkungsweise von Repellent-Wirkstoffen so vor, dass diese nach der Applikation langsam verdampfen und dadurch dicht über der Haut einen Duftmantel bilden, der auf die Insekten abstoßend wirkt, indem die Wirkstoffe auf die für den "Geruchssinn" verantwortlichen Sensoren der Insekten ansprechen. Sie greifen damit störend in den Lockmechanismus ein. Nach dem Auftragen eines Insektenabwehrmittels fliegen die Insekten bereits in einiger Entfemung von der Haut wieder ab; sie machen sozusagen "einen Bogen" um die behandelten Hautpartien. Mit nachlassender Wirkung nähem sie sich mehr und mehr, bis schließlich die Konzentration der Repellents so weit abgesunken ist, dass der erste Kontakt bzw. Stich stattfindet. Die Wirkungsweise der Repellentien beschränkt sich also darauf, die körpereigenen Geruchsstoffe zu überdecken und mit einer abstoßenden Duftkomponente zu versehen.

Insektenabwehrmittel werden in Form von Lösungen, Emulsionen, Gelen, Stiften, Rollern, Pump-Sprays und Aerosol-Sprays angeboten, wobei Lösungen und Sprays den Hauptteil der im Handel erhältlichen Produkte bilden. Basis für beide Produktformen sind meist alkoholische bzw. wässrig-alkoholische Lösungen unter Zusatz fettender Substanzen und leichter Parfümierungen. Die Wirkungsdauer der Mittel nimmt üblicherweise mit der Konzentration des Insekten abwehrenden Wirkstoffes im Fertigprodukt zu, welche in der Regel zwischen 20 und 70 Gew.-% beträgt. Sie ist ferner von der Schichtdicke beim Außentemperatur.

Nachteilig am Stande der Technik herkömmlicher Insektenabwehrmittel ist die Wirkstoffabgabe von Repellent-Wirkstoffen (Freisetzungskinetik). In aller Regel werden die Wirkstoffe nur kurze Zeit nach der Applikation in für die Wirkung ausreichend großen Mengen freigesetzt. Mit zunehmender Zeitdauer fällt die Konzentration des den Duftmantel bildenden Repellents immer weiter ab. Die Wirkungsdauer zum Stande der Technik zu zählender Insektenabwehrmittel ist daher sehr begrenzt. Sie beträgt meist nicht mehr als 2 Stunden. Um die Wirkungsdauer zu erhöhen, muss die Konzentration an Repellentien in der Zubereitung entsprechend hoch gewählt werden. Dies führt aber bei Insektenabwehrmitteln

auf Emulsionsbasis (Insbesondere bei O/W-Emulsionen) zu formulierungstechnischen Problemen. Die Stabilität (Langzeitstabilität, Temperaturstabilität, Transportstabilität) der O/W-Emulsion ist nur gering, da eine hohe Konzentration an Repellentien (insbesondere 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester) die Grenzflächeneigenschaften von Emulgatoren stören. Als Folgen können dann u.a. auftreten: eine Phasentrennung, ein "Aufrahmen" der lipophilen Phase und/oder die Ausscheidung von Feststoffen aus der Zubereitung. O/W-Emulsionen sind aber andererseits ein allgemein beliebtes Applikationsmedium für kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe, da sie, beispielsweise im Vergleich zu alkoholische Lösungen, besonders hautfreundlich sind (weil sie die Haut nicht austrocknen). Ferner werden sie Ölen und W/O-Emulsionen vorgezogen, da sie besonders schnell in die Haut einziehen ohne einen sichtbar und/oder fühlbaren Fettfilm auf dieser zurück zu lassen.

Als Problem des Standes der Technik ist bei Repellent-haltigen O/W-Emulsionen nicht nur eine relativ kurze Wirkungsdauer zu beklagen. Ferner tritt bei diesen Zubereitungen die Insekten abwehrende Wirkung erst nach einer gewissen "Elnwirkungszeit" oder "Induktionszeit" in Kraft, denn der Repellent-Wirkstoff wird, aufgrund seiner relativ hohen Affinität zu den Emulgatoren/Stabilisatoren der O/W-Emulsion relativ schwer und zeitverzögert (im Vergleich zu anderen Produktformen, z.B. Lösungen) freigesetzt.

20

5

10

15

Als Folge dieser Mängel des Standes der Technik konnten in der Praxis daher bis heute keine stabilen O/W-Rezepturen formuliert werden, die eine Repellent-Konzentration von über 20 Gewichts-% aufweisen, sofort nach der Anwendung ihre Wirkung entfalten und eine lang anhaltende Wirkungsdauer aufweisen.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den Nachteilen des Standes der Technik abzuhelfen und stabile kosmetische oder dermatologische O/W-Emulsionen zur Insektenabwehr zu entwickeln, welche sich durch eine hohe, gleichmäßige, schnell eintretende und lang anhaltende Wirksamkeit auszeichnen.

30

35

Insekten abwehrende Zubereitungen werden dem Verbraucher meist in größeren Vorratsbehältnissen angeboten. Diese Vorratsbehältnisse haben jedoch meist den Nachteil, dass sie beim Transport (beispielsweise in der Hand-, Jacken- oder Hosentasche) einen viel zu großen Raum einnehmen und der Verbraucher folglich unverhältnismäßig großen Mengen an Repellent mit sich "herum schleppt". Allzu häufig verzichten die Verbraucher daher auf die Mitnahme (und spätere Anwendung) von Repellentien.

Ferner wird dem Verbraucher für unterschiedliche Anwendungsformen wie beispielsweise dem Schutz der Haut, der Befreiung von (insbesondere geschlossenen) Räumen von Insekten und anderen Lästlingen, dem Schutz der Kleidung durch "Mottenfraß", der Vertreibung von "Schädlingen" (z.B. Fliegen, Küchenschaben, Silberfische, etc.) aus Küche, Bad und anderen Wohnräumen, eine Vielzahl unterschiedlicher Repellent-Produkte (mit zum Teil aus gesundheitlich bedenklichen und aus Umweltschutzgründen fragwürdigen Wirkstoffen) angeboten. Die große Vielfalt der Produkte verwirtt häufig den Verbraucher. Auch ist seine Neigung gering, für jede spezielle Applikationsform ein eigenes Produkt zu erwerben, bei sich zu führen und anzuwenden. Nicht zuletzt haben viele Verbraucher aus Umwelt- und Gesundheitsgründen große Hemmungen, mit der "chemischen Keule" gegen die Lästlinge vorzugehen und würden lieber die aus der Kosmetik her bekannten "sanften" Methoden und Wirkstoffe anwenden.

5

10

15

20

30

35

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die benannten Mängel des Standes der Technik abzuhelfen und ein einfach zu handhabendes und bequem zu dosierendes Repellent zu entwickeln, dessen Anwendungsbereich nicht nur auf die Kosmetik beschränkt ist.

Überraschend gelöst wird die Aufgabe durch ein Textil enthaltend Baumwollfasern getränkt mit einer Zubereitung enthaltend 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester.

Erfindungsgemäß vorteilhaft handelt es sich bei der Zubereitung, mit welcher das Tuch getränkt wird, um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion).

Zwar sind Repellent-haltige O/W-Emulsionen an sich bekannt. So beschreibt beispielsweise die DE 102 00 731 derartige Zubereitungen, doch konnte diese Schrift nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen, da in ihr die für den Fachmann überraschenden Effekte, welche sich aus der erfindungsgemäßen Kombination von Textil und Zubereitung ergeben, nicht offenbart sind.

Ferner finden sich im Stand der Technik Beschreibungen von Tüchern, die mit Repellenthaltigen Zubereitungen getränkt sind:

 US 4904524 beschreibt ein Tuch mit "beads" welches mit einer Zubereitung getränkt ist, die wasserunlösliche Wirkstoffe enthält und als "insect repellent wipe" verwendet werden kann. Der Wirkstoff 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester sowie Baumwollfasem sind jedoch nicht offenbart.

- WO 89/03639 beschreibt Tücher, die mit bestimmten Repellent-Wirkstoffen beladen sein k\u00fcnnen. Der Wirkstoff 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propions\u00e4ureethylester sowie Baumwolifasern sind jedoch nicht offenbart.
- JP 07003243 offenbart ein Tuch mit anorganischen Mikrokapsein, welches mit langsam entweichenden Repellentien beladen ist. Das erfindungsgemäße Repellent ist jedoch nicht in anorganischen Kapseln mikroverkapselt.
- JP 01006199 offenbart mit Repellentien imprägnierte Papiere, die mit einem Plasik-Film beschichtet sind. Derartige Substrate fallen jedoch nicht unter den Begriff Textilien. Auch ist der Wirkstoff 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester sowie Baumwollfasern sind offenbart.
- JP 11042726 beschreibt Substrate mit eingekapselten Wirkstoffen.

5

10

20

25

30

35

- DE 2831275 beschreibt Papiertaschentücher mit einer alkoholischen Zubereitung enthaltend Repellentien.
- Diese Schriften konnten nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen, denn die erfindungsgemäßen Textilien (womit auch immer die erfindungsgemäß verwendeten Textilien eingeschlossen sind) weisen gegenüber dem Stand der Technik die folgenden Vorteile auf:
  - Die erfindungsgemäßen, Baumwollfasem enthaltenden Textilien geben das erfindungsgemäße Repellent stärker an die Haut ab (d.h. es werden größere Mengen an Repellent auf die Haut aufgetragen) als den Substraten des Standes der Technik.
  - Das erfindungsgemäße Repellent kann in deutlich h\u00f6heren Konzentrationen (bezogen auf seine Konzentration in der Zubereitung) in die Zubereitung eingearbeitet und auf das Textil aufgebracht werden, ohne dass es zu den aus dem Stand der Technik bekannten Stabilit\u00e4tsproblemen (s.o.) kommt. Das Textil wirkt \u00fcberaschend als Stabilisator f\u00fcr die erfindungsgem\u00e4\u00dfe Zubereitung.
  - Daraus folgend kann die Konzentration an Stabilisatoren/Emulgatoren in der Zubereitung deutlich vermindert werden, wodurch die Zubereitung hautfreundlicher und schneller gegen Insekten (etc.) wirksam wird.
  - Die erfindungsgemäßen Textilien/Produkte weisen nach der Anwendung eine besonders schnelle und besonders lang anhaltende abschreckende Wirkung auf Insekten und andere Lästlinge auf.
  - Die erfindungsgemäßen Zubereitungen k\u00f6nnen d\u00fcnnfl\u00fcssiger zubereitet werden als dies bei herk\u00f6mmlichen Zubereitungen der Fall ist, sowie einen deutlich geringeren Gehalt an \u00f6lkomponenten aufweisen, wodurch die Repellent-Zubereitung nach dem Auftragen besonders schneil auf die Haut einzieht ohne einen fettig-g\u00e4\u00e4nzenden Film auf der Haut zur\u00fcck zu lassen.

WO 2005/040486 PCT/EP2004/052635

• Das Tuchmaterial ist besonders umweltfreundlich.

 Das erfindungsgemäße Tuch samt Zubereitung kann sowohl vor als auch nach der Anwendung auf der Haut (und/oder den Haaren und Nägeln) zur Insektenabwehr im das Tuch umgebenden Raum eingesetzt werden.

5

10

### Das erfindungsgemäße Textil

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, wenn der Textilstoff des erfindungsgemäßen Textils gebildet wird aus

1-30 Gewichts-% Baumwollfasern,

9-80 Gewichts-% Viskosefasem und

19-90 Gewichts-% Polyester,

jewells bezogen auf das Gesamtgewicht des Textils.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind dabei Textilien, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Gehalt an Baumwollfasem im Textil zur Textiloberfläche hin zunimmt.

Erfindungsgemäß vorteilhaft handelt es sich bei dem Textil um ein Tuch aus Vlies-Material.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Textilien eingesetzt, welche aus Vlies bestehen, insbesondere aus wasserstrahlverfestigten und/oder wasserstrahlgeprägten Vlies.

Erfindungsgemäß vorteilhaft weist das erfindungsgemäße Textil an der Oberfläche einen Baumwollanteil bis 30 Gewichts-% und im Inneren einen Baumwollanteil bis 10 Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Textils, auf.

25

20

Die erfindungsgemäßen Textilien können glatt oder auch oberflächenstrukturiert (beispielsweise genoppt oder gelocht) sein. Erfindungsgemäß bevorzugt sind oberflächenstrukturierte Textilien.

30 Derartige Textilien können Makroprägungen jeden gewünschten Musters aufweisen.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt für das Tuch, wenn dieses ein Gewicht von 35 bis  $120 \text{ g/m}^2$ , vorzugsweise von 40 bis  $60 \text{ g/m}^2$ , hat (gemessen bei  $20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$  und bei einer Feuchtigkeit der Raumluft von  $65 \% \pm 5 \%$  für 24 Stunden).

35

Die durchschnittliche Dicke des Vlieses beträgt vorzugsweise 0,4 mm bis 2 mm, insbesondere 0,6 mm bis 1,2 mm (gemessen nach der Methode ERT 30.5-99).

Ausgangsmaterialien für den Vliesstoff des Textils können Als neben den erfindungsgemäßen Faserstoffen zusätzlich generell alle organischen und anorganischen Faserstoffe auf natürlicher und synthetischer Basis verwendet werden. Beispielhaft seien Zellulose, Jute, Hanf, Sisal, Seide, Wolle, Polypropylen, Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethane, Aramid. Nylon, Polyvinylderivate. Polylactid. Polyhydroxyalkanoat. Celluloseester und/oder Polyethylen sowie auch mineralische Fasern wie Glasfasern oder Kohlenstoffasem angeführt. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf die genannten Materialien beschränkt, sondern es können eine Vielzahl weiterer Fasern zur Vilesbildung eingesetzt werden. Es ist insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn die eingesetzten Fasern nicht wasserlöslich sind.

Darüber hinaus können die Fasern auch eingefärbt sein, um die optische Attraktivität des Vlieses betonen und/oder erhöhen zu können. Die Fasern können zusätzlich UV-Stabilsatoren und/oder Konservierungsmittel enthalten.

15

20

10

. 5

Die zur Bildung des Tuches eingesetzten Fasern weisen vorzugsweise eine Wasseraufnahmerate von mehr als >20 mm/[10 min] (gemessen mit dem EDANA Test 10.2-96), auf.

Femer weisen die zur Bildung des Tuches eingesetzten Fasem vorzugsweise ein Wasseraufnahmevermögen von mehr als >9 g/g (gemessen mit dem EDANA Test 10.2-96), auf.

Vorteilhafte Tücher im Sinne der vorliegenden Erfindung haben eine Reißkraft von insbesondere (gemessen nach der Methode ERT 20.2-89)

[N/50mm]	ı
----------	---

im trockenen Zustand Maschinenrichtung >70, vorzugsweise >80

Querrichtung >28, vorzugsweise >30

im getränkten Zustand Maschinenrichtung >50, vorzugsweise >60

Querrichtung >24, vorzugsweise >30

25

Die Dehnfähigkeit vorteilhafter Tuches beträgt vorzugsweise (gemessen nach der Methode ERT 20.2-89)

im trockenen Zustand Maschinenrichtung 45 +/- 15%

Querrichtung 110 +/- 20%

im getränkten Zustand Maschinenrichtung 45 +/- 15%

Querrichtung 90 +/- 20%

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn der Tränkungsgrad des Tuches von 1: 10 bis 1:5, bevorzugt von 1: 5 bis 1:4 und ganz besonders bevorzugt von 1: 2,5 bis 1: 3,5 beträgt.

## Die erfindungsgemäße Zubereitung

15

Die erfindungsgemäße Zubereitung, mit welcher das erfindungsgemäße Textil getränkt ist, enthält erfindungsgemäß vorteilhaft 3 -(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester in der Zubereitung in einer Konzentration von 1 bis 40 Gewichts -%, bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 15 Gewichts-% und erfindungsgemäß besonders bevorzugt in einer konzentration von 5 bis 12,5 Gewichts -%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Neben 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester kann die erfindungsgemäße Zubereitung erfindungsgemäß vorteilhaft ein oder mehrere weitere Repellentien enthalten. Diese können beispielsweise gewählt werden aus der Liste der folgenden Verbindungen:

Wirksamkeit Chemische Handels-Struktur (Literatur und Her-Bezeichnung name stellerangaben) beißende Butopyronoxyl Indalone Insekten<sup>1</sup> Schaben und MGK-2,3;4,5-bis-(2beißende Butylen)-tetra-Repellent 11 Insekten<sup>1</sup> hydro-2furaldehyd Schaben. Stech-N,N-Capryl-Repellent 790 H<sub>3</sub>C säurediethylmücken. Stubenfliege, Bremsen, amid Ameisen. Spinnentiere o-Chlor-N,N-Kik-Repellent Stechmücken. Bremsen, Flöhe. diethyi-Wanzen, Zecken, benzamid in Fliegen, Läuse Mischung mit N,N-Diethylbenzamid

Chemische	Handels-	Struktur	Wirksamkeit
Bezeichnung	name		(Literatur und Her-
			stellerangaben)
Dimethylcarbat	Dimalone	0	Stechmücken,
		مريخ مرميه	insbesondere
		" CAN	Aedes-Arten <sup>1</sup>
Di-n-propyliso-	MGK-	Q	Hausfliege,
cinchomeronat	Repellent 326	H,C., C.	Buschfliege <sup>1</sup>
	,	C C CH	
2-Ethylhexan-	Rutgers 612	ОН	Stechmücken,
1,3-diol		ОН	Bremsen, Fliegen,
			Flöhe, Milben <sup>1</sup>
N-Octyl-bi-	MGK 264	,	Synergist <sup>2</sup>
cycloheptendi-	Insecticide-		
carboximid	synergist	Carlo	
Piperonyl-	PBO	Cyth	Synergist <sup>2</sup>
butoxid		HC OCH COCH	

Erfindungsgemäß bevorzugte zusätzliche Repellentien stellen Dimethylphthalat (Palatinol M, DMP), 1-Piperidincarbonsäure-2-(2-hydroxyethyl)-1-methylpropylester und Emuöi dar.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugt ist auch die Kombination aus 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester, Emuöl und 1-Piperidincarbonsäure-2-(2-hydroxyethyl)-1methylpropylester, welches u.a. unter dem Handelsnamen Bayrepel<sup>®</sup> bei der Fa. Bayer AG
  erhältlich ist.
- 10 Ein oder mehrere dieser zusätzlichen Repellentien können erfindungsgemäß vorteilhaft in einer Konzentration von 1 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt werden.

Die Wasserphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann vorteilhaft übliche kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie beispielsweise Alkohole, insbesondere solche niedriger C-Zahl, vorzugsweise Ethanol und/oder Isopropanol, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl sowie deren Ether, vorzugsweise Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyloder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, Selbstbräuner (z.B. DHA), Depigmentiermittel sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Atuminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Ferner vorteilhaft sind Copolymere aus C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylaten und einem oder mehreren Monomeren der Acrylsäure, der Methacrylsäure oder deren Ester.

Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung "Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer" tragen. Insbesondere vorteilhaft sind die unter den Handelsbezeichnungen Pemulen TR1 und Pemulen TR2 bei der B. F. Goodrich Company erhältlichen.

Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung Ammonlumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere tragen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft weisen das oder die Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere die Summenformel  $[C_7H_{18}N_2SO_4]_n$   $[C_8H_8NO]_m$  auf, einer statistischen Struktur wie folgt entsprechend

NH H<sub>3</sub>C CH<sub>2</sub> 
$$\oplus$$
 NH

25

5

10

20

Vorteilhafte Spezies im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in den Chemical Abstracts unter den Registraturnummern 58374-69-9, 13162-05-5 und 88-12-0 abgelegt und erhältlich unter der Handelsbezeichnung Aristoflex® AVC der Gesellschaft Clariant GmbH.

Vorteilhaft sind ferner Copolymere/Crosspolymere umfassend Acryloyldimethyl Taurate, wie beispielsweise Simugel ® EG oder Simugel ® EG von der Gesellschaft Seppic S.A.

- Weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Verdickungsmittel sind auch in Wasser lösliche oder dispergierbare anionische Polyurethane. Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind z. B. Polyurethan-1 und/oder Polyurethan-4.
- Vorteilhafte Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die unter der Handelsbezeichnung Avalure<sup>TM</sup> UR bei der B. F. Goodrich Company erhältlichen Typen, wie beispielsweise Avalure<sup>TM</sup> UR 445, Avalure<sup>TM</sup> UR 450 und dergleichen. Ferner vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch das unter der Handelsbezeichnung Luviset Pur bei der BASF erhältliche Polyurethan.
- 15 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Verdickungsmittel auf Basis von Polyacrylaten. Verdickungsmittel können erfindungsgemäß in einer Konzentration von 0,05 bis 1 Gewichts-% und besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 0,5 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt werden.
- 20 Im Rahmen der vorliegenden Offenbarung wird als Oberbegriff für Fette, Öle, Wachse und dergleichen gelegentlich der Ausdruck "Lipide" verwendet, wie dem Fachmanne durchaus geläufig ist. Auch werden die Begriffe "Ölphase" und "Lipidphase" synonym angewandt.

25

30

35

- Öle und Fette unterscheiden sich unter anderem in ihrer Polarität, welche schwierig zu definieren ist. Es wurde bereits vorgeschlagen, die Grenzflächenspannung gegenüber Wasser als Maß für den Polaritätsindex eines Öls bzw. einer Ölphase anzunehmen. Dabei gilt, dass die Polarität der betreffenden Ölphase umso größer ist, je niedriger die Grenzflächenspannung zwischen dieser Ölphase und Wasser ist. Erfindungsgemäß wird die Grenzflächenspannung als ein mögliches Maß für die Polarität einer gegebenen Ölkomponente angesehen.
- Die Grenzflächenspannung ist diejenige Kraft, die an einer gedachten, in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen befindlichen Linie der Länge von einem Meter wirkt. Die physikalische Einheit für diese Grenzflächenspannung errechnet sich klassisch nach der Beziehung Kraft/Länge und wird gewöhnlich in mN/m (Millinewton geteilt durch Meter) wiedergegeben. Sie hat positives Vorzeichen, wenn sie das Bestreben hat, die Grenzfläche zu verkleinem. Im umgekehrten Falle hat sie negatives Vorzeichen. Als polar

im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Lipide angesehen, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser weniger als 20 mN/m beträgt als unpolar solche, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser mehr als 30 mN/m beträgt. Lipide mit einer Grenzflächenspannung gegen Wasser zwischen 20 und 30 mN/m werden im allgemeinen als mittelpolar bezeichnet.

Polare Öle, sind beispielsweise solche aus der Gruppe der Lecithine und der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, wie z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Rizinusöl, Welzenkeimöl, Traubenkernöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Macadamlanußöl und dergleichen mehr.

15

10

5

Besonders vorteilhafte polare Lipide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle nativen Lipide, wie z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Rizinusöl, Weizenkelmöl, Traubenkemöl, Distelöi, Nachtkerzenöl, Macadamianußöl, Maiskeimöl, Avocadoöl und dergleichen sowie die im folgenden aufgelisteten.

20

<b>Heretaller</b>	- Handelstame	<b>36.6</b> (1.6)	Polaritat
Condea Chemie	Isofol 14 T	Butyl Decanol (+) Hexyl Octanol (+)	19,8
		Hexyl Decanol (+) Butyl Octanol	
Lipochemicals INC. / USA (Induchem)	Lipovol MOS- 130	Tridecyl Stearate(+) Tridecyl Trimellitate(+) Dipentaerythrityl Hexacaprylate/Hexaca prate	19,4
	Ricinusoel		19,2
CONDEA Chemie	Isofol Ester 0604		19,1
Huels CONDEA Chemie	Miglyol 840	Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate	18,7
CONDEA Chemie	Isofol 12	Butyl Octanol	17,4
Goldschmidt	Tegosoft SH	Stearyl Heptanoate	17,8

5

10

15

	Avocadooel		14,5
Henkel Cognis	Ceticl B	Dibutyl Adipate	14,3
ALZO (ROVI)	Dermol 488	PEG 2 Diethylenhexanoate	10,1
Condea Augusta S.P.A.	Cosmacol ELI	C12-13 Alkyl Lactate	8,8
ALZO (ROVI)	Dermol 489	Diethylen Glycol Dioctanoate(/ Diisononanoate	8,6
Condea Augusta S.P.A.	Cosmacol ETI	Di-C12/13 Alkyl Tartrate	7,1
Henkel Cognis	Emerest 2384	Propylene Glycol Monoisostearate	6,2
Henkel Cognis	Myritol 331	Cocoglycerides	5,1
Unichema	Prisorine 2041 GTIS	Triisostearin	2,4

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Ölphase einen Gehalt an C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat aufweist oder vollständig aus diesem besteht.

Femer kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Guerbetalkohole. Guerbetalkohole sind benannt nach Marcel Guerbet, der ihre Herstellung erstmalig beschrieb. Sie entstehen nach der Reaktionsgleichung

durch Oxidation eines Alkohols zu einem Aldehyd, durch Aldel-Kondensation des Aldehyds, Abspaltung von Wasser aus dem Aldel- und Hydrierung des Allylaldehyds. Guerbetalkohole sind selbst bei niederen Temperaturen flüssig und bewirken praktisch keine Hautreizungen. Vorteilhaft können sie als fettende, überfettende und auch rückfettend wirkende Bestandteile in Haut- und Haarpflegemitteln eingesetzt werden.

Die Verwendung von Guerbet-Alkoholen in Kosmetika ist an sich bekannt. Solche Species zeichnen sich dann meistens durch die Struktur

aus. Dabei bedeuten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> in der Regel unverzweigte Alkyfreste.

Erfindungsgemäß vorteilhaft werden der oder die Guerbet-Alkohole gewählt aus der Gruppe, bei denen

R<sub>1</sub> = Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl und

R<sub>2</sub> = Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl oder Tetradecyl.

Erfindungsgemäß bevorzugte Guerbet-Alkohole sind das 2-Butyloctanol - es hat die 10 chemische Struktur

und ist belspielsweise unter der Handelsbezeichnung Isofol® 12 von der Gesellschaft Condea Chemie GmbH erhältlich - und das 2-Hexyldecanol - es hat die chemische Struktur

15

20

5

und ist beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Isofol® 16 von der Gesellschaft Condea Chemie GmbH erhättlich. Auch Mischungen von erfindungsgemäßen Guerbet-Alkoholen sind erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwenden. Mischungen aus 2-Butyloctanol und 2-Hexyldecanol sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Isofol® 14 von der Gesellschaft Condea Chemie GmbH erhältlich.

Die Gesamtmenge an Guerbet-Alkoholen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich bis 25,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 -15,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

25

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliebenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft

sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Besonders vorteilhafte mittelpolare Lipide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die im folgenden aufgelisteten Substanzen:

5

Fersteller	Handelsname	INCI:Name to	Polaritat [mN/#]
Stearinerie Dubois Fils	DUB VCI 10	Isodecyl Neopentanoate	29,9
ALZO (ROVI)	Dermol IHD	Isohexyldecanoate	29,7
ALZO (ROVI)	Dermol 108	Isodecyl Octanoate	29,6
	Dihexyl Ether	Dihexyl Ether	29,2
ALZO (ROVI)	Dermol 109	Isodecyl 3,5,5 Trimethyl Hexanoate	29,1
Henkel Cognis	Cetiol SN	Cetearyl Isononanoate	28,6
Unichema	Isopropylpalmit at	Isopropylpalmitat	28,8
Dow Coming	DC Fluid 345	Cyclomethicone	28,5
Dow Coming	Dow Coming Fluid 244	Cyclopolydimethylsiloxan	28,5
Nikko Chemicals	Jojobaöl Gold		26,2
Superior Jojoba Oil Gold			
Wacker	Wacker AK 100	Dimethicone	26,9
ALZO (ROVI)	Dermol 98	2- Ethylhexanosäure 3,5,5 Trimethylester	26,2
Dow Coming	Dow Corning Fluid 246	Offen	25,3
Henkel Cognis	Eutanol G	Octyldodecanol	24,8
Condea Chemie	Isofol 16	Hexyl Decanol	24,3
ALZO (ROVI)	Dermol 139	Isotridecyl 3,5,5 Trimethylhexanonanoate	24,5
Henkel Cognis	Cetiol PGL	Hexyldecanol (+) Hexyl Decyl Laurate	24,3
	Cegesoft C24	Octyl Palmitate	23,1
Gattefossé	M.O.D.	Octyldodeceyl Myristate	22,1

5

्रीकार <b>ी</b> कि	Handelsname	(INCIENAME)	Polantat
	Macadamia Nut Oil		22,1
Bayer AG, Dow Corning	Silikonöl VP 1120	Phenyl Trimethicone	22,7
CONDEA Chemie	Isocarb 12	Butyl Octanoicacid	22,1
Henkel Cognis	Isopropylsteara t	Isopropyl Stearate	21,9
WITCO, Goldschmidt	Finsolv TN	C12-15 Alkyl Benzoate	21,8
Dr. Straetmans	Dermofeel BGC	Butylene Gly∞l Caprylate/Caprate	21,5
Unichema Huels	Miglyol 812	Caprylic/Capric Triglyceride	21,3
Trivent (über S. Black)	Trivent OCG	Tricaprylin	20,2
ALZO (ROVI)	Dermal 866	PEG _ Diethylhexanoate/ Diisononanoate/ Ethylhexyl Isononanoate	20,1

Unpolare Öle sind beispielsweise solche, welche gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, insbesondere Vaseline (Petrolatum), Paraffinöl, Squalan und Squalen, Polyolefine und hydrogenierte Polylsobutene. Unter den Polyolefinen sind Polydecene die bevorzugten Substanzen.

Besonders vorteilhafte unpolare Lipide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die im folgenden aufgelisteten Substanzen:

Hersteller,	Handelsrame	INC Name	Polaritat [mN/m]
Total SA	Ecolane 130	Cycloparaffin	49,1
Neste PAO N.V. (Lief. Hansen & Rosenthal)	Nexbase 2006 FG	Polydecene	46.7
Chemische Fabrik Lehrte	Polysynlane	Hydrogenated Polyisobutene	44.7
Wacker	Wacker Silikonöl AK 50	Polydimethylsiloxa n	46,5

Herateller w	Handelsname	INGENEINE :	POMIN
EC Erdölchemie	Solvent ICH	Isohexadecane	43.8
Hansen & Rosenthal	Pionier 2076	Mineral Oil	43.7
Tudapetrol			•
Hansen & Rosenthal	Pionier 6301	Mineral Oil	43.7
Tudapetrol			
Wacker	Wacker Silikonöl AK 35	Polydimethylsiloxa n	42,4
EC Erdölchemie GmbH	Isoelkosan	Isoeikosan	41.9
Wacker	Wacker Silikonöl AK 20	Polydimethylsiloxa n	40,9
Condea Chemie	Isofol 1212 Carbonat		40,3
Gattefossé	Softcutol O	Ethoxydigiycol Oleate	40,5
Creaderm	Lipodermanol OL	Decyl Olivate	40,3
Cognis	Cetiol S	Dioctylcyclohexan e	39,0
Hansen & Rosenthal	Pionier 2071	Mineral Oil	38.3
Tudapetrol			
WITCO BV	Hydrobrite 1000 PO	Paraffinum Liquidum	37,6
Goldschmidt	Tegosoft HP	Isocetyl Palmitate	36,2
Condea Chemie	Isofol Ester 1693		33,5
Condea Chemie	Isofol Ester 1260		33,0
Dow Coming	Dow Corning Fluid 245	Cyclopentasiloxan	32,3
Unichema	Prisorine 2036	Octyl Isostearate	31.6
Cognis	Cetial CC	Dicaprylyl Carbonate	31,7
ALZO (ROVI)	Dermol 99	Trimethylhexyl Isononanoate	31,1
ALZO (ROVI)	Demol 89	2- Ethylhexyl Isononanoate	31,0
Cognis	Cetiol OE	Dicaprylyl Ether	30,9
	Dihexylcarbonat	Dihexyl Carbonate	30,9
Albemarle S.A.	Silkflo 366 NF	Polydecene	30,1
Unichema	Estol 1540 EHC	Octyl Coccate	30.0

Es ist jedoch auch vorteilhaft, Gemische aus höher- und niederpolaren Lipiden und dergleichen zu verwenden. So kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretrigtyceride, namentlich der Trigtycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretrigtyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr, sofem die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Fett- und/oder Wachskomponenten können aus der Gruppe der pflanzlichen Wachse, tierischen Wachse, Mineralwachse und petrochemischen Wachse gewählt werden. Erfindungsgemäß günstig sind beispielsweise Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskelmölwachs, Zuckerrohrwachs, Beerenwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Jojobawachs, Shea Butter, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Paraffinwachse und Mikrowachse, sofem die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.

Weitere vorteilhafte Fett- und/oder Wachskomponenten sind chemisch modifzierte Wachse und synthetische Wachse, wie beispielsweise die unter den Handelsbezeichnungen Syncrowax HRC (Glyceryltribehenat), und Syncrowax AW 1C (C<sub>18-38</sub> -Fettsäure) bei der CRODA GmbH erhältlichen sowie Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse, synthetische oder modifizierte Bienenwachse (z. B. Dimethicon Copolyol Bienenwachs und/oder C<sub>30-50</sub> -Alkyl Bienenwachs), Polyalkylenwachse, Polyethylenglykolwachse, aber auch chemisch modifizierte Fette, wie z. B. hydrierte Pflanzenöle (beispielsweise hydriertes Ricinusöl und/oder hydrierte Cocosfettglyceride), Triglyceride, wie beispielsweise Trihydroxystearin, Fettsäuren, Fettsäureester und Glykolester, wie beispielsweise C<sub>20-40</sub>-Alkylstearat, C<sub>20-40</sub>-Alkylhydroxystearoylstearat und/oder Glykolmontanat. Weiter vorteilhaft sind auch bestimmte Organosiliciumverbindungen, die ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen wie die genannten Fett- und/oder Wachskomponenten, wie beispielsweise Stearoxytrimethylsilan sofem die Im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.

Erfindungsgemäß können die Fett- und/oder Wachskomponenten sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen. Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

- Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Butylen Glycol Dicaprylat/Dicaprat, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether sofem die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.
- Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus Octyldodecanol, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether, Dicaprylyl Carbonat, Cocoglyceriden, oder Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat und Butylen Glycol Dicaprylat/Dicaprat sowie Mischungen aus C<sub>12-16</sub>-Alkybenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat sofern die im Hauptanspruch geforderten
   Bedingungen eingehalten werden.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Cycloparaffin, Squalan, Squalen, hydriertes Polyisobuten bzw. Polydecen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, sofem die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.

Silikone

20

25

Es kann ebenfalls vorteilhaft sein, die Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen teilweise oder vollständig aus der Gruppe der cyclischen und/oder linearen Silicone zu wählen, welche im Rahmen der vorliegenden Offenbarung auch als "Siliconöle" bezeichnet werden. Solche Silicone oder Siliconöle können als Monomere vorliegen, welche in der Regel durch Strukturelemente charakterisiert sind, wie folgt:

30 Silikonöle sind hochmolekulare synthetische polymere Verbindungen, in denen SiliciumAtome über Sauerstoff-Atome ketten- und/oder netzartig verknüpft und die restlichen
Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoff-Reste (melst Methyl-, seltener Ethyl-,
Propyl-, Phenyl-Gruppen u. a.) abgesättigt sind.

Als erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzenden linearen Silicone mit mehreren Siloxyleinheiten werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert wie folgt:

PCT/EP2004/052635

$$\begin{bmatrix} R_1 & R_2 \\ -O-SI-O-SI \\ R_3 & R_4 \end{bmatrix}_{\mathbf{m}}$$

wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinemd durch die Reste R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>
dargestellt sind (will sagen, dass die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig
auf bis zu 4 beschränkt ist), m kann dabei Werte von 2 - 200.000 annehmen.

10 Systematisch werden die linearen Silikonöle als Polyorganosiloxane bezeichnet; die methylsubstituierten Polyorganosiloxane, welche die mengenmäßig bedeutendsten Verbindungen dieser Gruppe darstellen und sich durch die folgende Strukturformel auszeichnen

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{Si} - \text{O} \\ \text{Si} - \text{CH}_{3} \end{array} \\ \text{CH}_{3} & \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array}$$

15

werden auch als Polydimethylsiloxan bzw. Dimethicon (INCI) bezeichnet. Dimethicone gibt es in verschiedenen Kettenlängen bzw. mit verschiedenen Molekulargewichten. Dimethicone unterschiedlicher Kettenlänge und Phenyltrimethicone sind besonders vorteilhafte lineare Silikonöle im Sinne der vorliegenden Erfindung.

20

25

Besonders vorteilhafte Polyorganosiloxane im Sinne der vortiegenden Erfindung sind ferner beispielsweise Dimethylpolysiloxane [Poly(dimethylsiloxan)], welche z. B. unter den Handelsbezeichnungen ABIL 10 bis 10 000 bei Th. Goldschmidt erhältlich sind. Ferner vorteilhaft sind Phenylmethylpolysiloxane (INCI: Phenyl Dimethicone, Phenyl Trimethicone), cyclische Silicone (Octamethylcyclotetrasiloxan bzw. Decamethylcyclopentasiloxan), welche nach INCI auch als Cyclomethicone bezeichnet werden, aminomodifizierte Silicone (INCI: Amodimethicone) und Siliconwachse, z. B. Polysiloxan-Polyalkylen-Copolymere (INCI: Stearyl Dimethicone und Cetyl Dimethicone) und Dialkoxydimethyl-

polysiloxane (Stearoxy Dimethicone und Behenoxy Stearyl Dimethicone), welche als verschiedene Abil-Wax-Typen bei Th. Goldschmidt erhältlich sind.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind femer die im folgenden aufgelisteten Silikonöle:

5

15

Hersteller	Handolsname	INGUNAMO	Polaitta (j.) [mN/m]
Wacker	Wacker Silikonöl AK 100	Polydimethylsiloxa n	26,9
Wacker	Wacker Silikonöl AK 50	Polydimethylsiloxa n	46,5
Wacker	Wacker Silikonöl AK 35	Polydimethylsiloxa n	42,4
Wacker	Wacker Silikonöl AK 20	Polydimethylsiloxa n	40,9
Dow Coming	Dow Coming Fluid 245	Cyclopentasiloxan	32,3
Dow Coming	Dow Corning Fluid 345	Cyclomethicone	28,5

Erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzende cyclische Silicone werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert, wie folgt

$$\begin{bmatrix} R_1 & R_2 \\ I & I^2 \\ O - SI & O - SI \\ R_3 & R_4 \end{bmatrix}$$

wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinemd durch die Reste R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> dargestellt sind (will sagen, dass die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). n kann dabei Werte von 3/2 bis 20 annehmen. Gebrochene Werte für n berücksichtigen, dass ungeradzahlige Anzahlen von Siloxylgruppen im Cyclus vorhanden sein können.

Besonders vorteilhafte cyclische Silikonöle im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Cyclomethicone, insbesondere Cyclomethicone D5 und/oder Cyclomethicone D6.

Vorteilhafte Silkonöle bzw. Silikonwachse im Sinne der vorliegenden Erfindung sind 5 cyclische und/oder lineare Silikonöle und Silikonwachse.

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung das Verhältnis von Lipiden zu Silikonölen in etwa wie 1 : 1 (allgemein x : y) zu wählen.

Vorteilhaft wird Phenyltrimethicon als Siliconöl gewählt. Auch andere Silikonöle, beispielsweise Dimethicon, Phenyldimethicon, Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan), Cetyldimethicon, Behenoxydimethicon sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, sowie solche aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Es ist aber auch vorteilhaft, Silikonöle ähnlicher Konstitution wie der vorstehend bezeichneten Verbindungen zu wählen, deren organische Seitenketten derivatisiert, beispielsweise 
polyethoxyliert und/oder polypropoxyliert sind. Dazu zählen beispielsweise Poly-siloxanpolyalkyl-polyether-copolymere wie das Cetyl-Dimethicon-Copolyol sowie das CetylDimethicon-Copolyol (und) Polyglyceryl-4-Isostearat (und) Hexyllaurat

### 25 O/W-Emulgatoren

15

35

O/W-Emulgatoren können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der polyethoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten Produkte, z.B.:

- der Fettalkoholethoxylate
- 30 der ethoxylierten Wollwachsalkohole,
  - der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel R-O-(-CH2-CH2-O-)n-R',
  - der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formal R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub> -H,
  - der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-R',
  - der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel

- R-COO-(-CH2-CH2-O-), -C(O)-R',
- der Polyethylenglycolglycerinfettsäureester
- der ethoxylierten Sorbitanester
- der Cholesterinethoxylate
- 5 der ethoxylierten Triglyceride
  - der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel
     R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH nd n eine Zahl von 5 bis 30 darstellen,
  - der Polyoxyethylensorbitolfettsäureester,
  - der Alkylethersulfate der allgemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub>-H
- der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel
   R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-H,
  - der Polypropylenglycolether der aligemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-R',
  - der propoxylierten Wollwachsalkohole,
- der veretherten Fettsäurepropoxylate
   R-COO-(-CH₂-CH(CH₃)-O-)<sub>n</sub>-R',
  - der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-C(O)-R',
  - der Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
- 20 R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-H,
  - der Polypropylenglycolglycerinfettsäureester
  - der propoxylierten Sorbitanester
  - der Cholesterinpropoxylate
  - der propoxylierten Triglyceride
- 25 der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)O-)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH
  - der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundellegenden Säuren der allgemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub>-H
  - der Fettalkoholethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel
- 30 R-O- $X_n$ - $Y_m$ -H,
  - der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel R-O-X<sub>n</sub>-Y<sub>m</sub>-R',
  - der veretherten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
     R-COO-X<sub>0</sub>-Y<sub>m</sub>-R'.
- der Fettsäureethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel R-COO-X<sub>n</sub>-Y<sub>m</sub>-H<sub>n</sub>.

WO 2005/040486 PCT/EP2004/052635 25

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft werden die eingesetzten polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten O/W-Emulgatoren gewählt aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11 - 18, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5 - 15,5, sofem die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

5

15

20

25

30

35

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylal10 kohole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind:

Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20),

Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol-(20)isostearylether (Isosteareth-20),

Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20),

Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20),

Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15).

Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)isolaurylether (Isolaureth-12).

5

10

20

25

30

35

Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Ceteareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Ceteareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Ceteareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Ceteareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Ceteareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Ceteareth-20),

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:

Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat,

Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,

Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat, Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden.

Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth 1-4 sulfat vorteilhaft verwendet werden.

Als ethoxyllertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt.

Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze)

WO 2005/040486 PCT/EP2004/052635 27

Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylengiycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylengiycol(20)glyceryllaurat, Polyethylengiycol(21)glyceryllaurat, Polyethylengiycol(22)glyceryllaurat, Polyethylengiycol(6)glycerylcaprat/caprinat, Polyethylengiycol(20)glyceryloleat, Polyethylengiycol(20)glyceryloleat, Polyethylengiycol(20)glyceryloleat, Polyethylengiycol(18)glyceryloleat/cocoat zu wählen.

Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat zu wählen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die folgenden O/W-Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen:

15

5

10

Erfindungsgemäß vorteilhaft beträgt die Gesamtkonzentration an Emulgatoren in der Zubereitung von 0,5 bis 8,5 Gewichts-%, bevorzugt von 0,75 bis 6,0 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 2,5 Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

20

25

Erfindungsgemäß vorteilhaft können auch pharmazeutisch oder dermatologisch wirkende Substanzen wie beispielsweise die Haut beruhigende, entzündungshemmende Substanzen eingearbeitet sein. Hierzu zählen beispielsweise Panthenol, Allantoin, Tannin, Antihistaminika, Antiphlogistika. Glucocorticoide (z.B. Hydrocortison) sowie Pflanzenwirkstoffe wie Azulen und Bisabolol, Glycyrrhizin, Hamamelin und Pflanzenextrakte wie Kamille, aloe vera, Hamazelis, Süßholzwurzel.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind dabei die Verbindungen Aloe Vera, Panthenol und Hamamelisextrakt, erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist Hamamelisextrakt.

30

35

Ein oder mehrere dieser entzündungshemmenden Substanzen können erfindungsgemäß vorteilhaft in der Zubereitung in einer Gesamtkonzentration von 0,1 bis 20 Gewichts -%, bevorzugt in einer Konzentration von 1,0 bis 12,5 Gewichts -% und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 2,5 bis 8,5 Gewichts -%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten sein.

5

10

15

20

25

30

35

Erfindungsgemäß vorteilhaft kann die erfindungsgemäße Zubereitung ein oder mehrere Antioxidantien enthalten. Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D.L.-Carnosin, D-Carnosin, L-Camosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α-Carotin, β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihvdroliponsäure), Aurothlogiucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, Y-Linoleyl-, Cholesteryl - und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurythiodipropionat, Distearythiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone. Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure). Huminsäure, Gallensäure. Gallenextrakte. Bilirubin. Biliverdin. EDTA. EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure). Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg - Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) sowie Konyferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

- Sofem Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.
- 5 Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe enthalten, wobei bevorzugte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können.
- Weitere vorteilhafte Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind natürliche Wirkstoffe und/oder deren Derivate, wie z. B. alpha-Liponsäure, Phytoen, D-Biotin, Coenzym Q10, alpha-Glucosylrutin, Camitin, Carnosin, natürliche und/oder synthetische Isoflavonoide, Kreatin, Kreatinin, Taurin und/oder ß-Alanin.
- Die erfindungsgemäße Zubereitung kann erfindungsgemäß vorteilhaft ein oder mehrere Selbstbräuner enthalten. Als Selbstbräuner werden erfindungsgemäß vorteilhaft unter anderem eingesetzt: Glycerolaldehyd, Hydroxymethylglyoxal, γ-Dialdehyd, Erythrulose, 6-Aldo-D-Fructose, Ninhydrin, 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon), 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson).

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann erfindungsgemäß vorteilhaft ein oder mehrere Depigmentiermittel enthalten. Als erfindungsgemäß vorteilhafte Depigmentierungsmittel können beispielsweise Dicarbonsäuren wie 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure (Dioic acid, CAS-Nummer 20701-68-2), Kojisäure, Ascorbinsäure und Azelainsäure sowie deren Derivate eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann erfindungsgemäß vorteilhaft ein oder mehrere UV-Lichtschutzfilter enthalten. Als erfindungsgemäß vorteilhafte UV-Lichtschutzfilter können beispielsweise die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

## **Anorganische Pigmente**

20

25

30

35

Bevorzugte anorganische Pigmente sind Metalloxide und/oder andere in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Metallverbindungen, insbesondere Oxide des Titans (TiO<sub>2</sub>), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirkoniums (ZrO<sub>2</sub>), Siliciums (SiO<sub>2</sub>), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Cers (z. B. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mischoxide der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden, sowie das Sulfat des Bariums (BaSO<sub>4</sub>).

Die Titandioxid- Pigmente können sowohl in der Kristallmodifikation Rutil als auch Anatas vorliegen und können im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhaft oberflächlich behandelt ("gecoatet") sein, wobei beispielsweise ein hydrophiler, amphiphiler oder hydrophober Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, dass die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen und/oder hydrophoben anorganischen und/oder organischen Schicht versehen werden. Die verschiedenen Oberflächenbeschichtung können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Wasser enthalten.

5

Beschriebene beschichtete und unbeschichtete Titandioxide können im Sinne vorliegender Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher öliger oder wässriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Diesen Vordispersionen können vorteilhaft Dispergierhilfmittel und/oder Solubilisationsvermittler zugesetzt sein.

Die erfindungsgemäßen Titandioxide zeichnen sich durch eine Primärpartikelgröße zwischen 10 nm bls 150 nm aus.

Handelsname	Coating	zusätzliche Bestand- telle der Vordispersion	Hersteller
MT-100TV	Aluminiumhydroxid Stearinsäure	-	Tayca Corporation
MT-100Z	Aluminiumhydroxid Stearinsäure	-	Tayca Corporation
MT-100F	Stearinsäure Eisenoxid	-	Tayca Corporation
MT-500SAS	Alumina, Silica Silikon	_	Tayca Corporation
MT-100AQ	Silica Aluminiumhydroxid Alginsäure	-	Tayca Corporation
Eusolex T-2000	Alumina Simethicone	-	Merck KgaA
Eosolex TS	Alumina, Stearinsäure	-	Merck KgaA
Titandioxid P25	None	•	Degussa
Titandioxid T805 (Uvinul TiO <sub>2</sub> )	Octyltrimethylsilan	-	Degussa
UV-Titan X170	Alumina Dimethicone	-	Kemira
UV-Titan X161	Alumina, Silica	-	Kemira

	Stearinsäure		
Tioveil AQ 10PG	Alumina Silica	Wasser Propylenglycol	Solaveil Uniquema
Mirasun TiW 60	Alumina Silica	Wasser	Rhone-Poulenc

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind besonders bevorzugte Titandioxide das MT-100 Z und MT-100 TV von Tayca Corporation, Eusolex T-2000 und Eusolex TS von Merck und das Titandioxid T 805 von Degussa.

eine Primärpartikelgröße von < 300 nm aus und sind unter folgenden Handelsbezeichnungen

Zinkoxide können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher öliger oder wässriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Erfindungsgemäß geeignete Zinkoxidpartikel und Vordispersionen von Zinkoxidpartikeln zeichnen sich durch

bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

Handelsname	Coating	Hersteller
Z- Cote HP1	2% Dimethicone	BASF
Z- Cote	1	BASF
ZnO NDM	5% Dimethicone	H&R
MZ 707M	7% Dimethicone	M. Tayca Corp.
Nanox 500	1	Elementis
ZnO Neutral	7	H&R

Besonderes bevorzugte Zinkoxide im Sinne der Erfindung sind das Z-Cote HP1 von der Firma BASF und das Zinkoxid NDM von der Firma Haarmann & Reimer.

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren anorganischen Pigmenten in der fertigen kosmetischen Zubereitung wird vorteilhaft aus dem Bereich 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% gewählt, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-%.

#### 20 Organische Pigmente

5

10

15

25

Vorteilhaftes organisches Pigment im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol) [INCI: Bisoctyltriazol], welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

### Weitere UV-Lichtschutzfilter

Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr.

70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusclex® 9020 verkauft wird.

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimldazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz mit der INCI-Bezelchnung Bislmidazylate, welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Neo Heliopan AP bei Haarmann & Reimer erhältlich ist.

10

5

Femer vorteilhaft sind das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird.

15

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind Hydroxybenzophenone, die sich durch die folgende Strukturformel auszeichnen:

worin

- 20
  - R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkenyl bedeuten, wobei die Substituenten R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können und
  - R³ einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl Rest bedeutet.

25 Ein besonders vorteilhaftes Hydroxybenzophenon im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der 2-(4'-Diethylamino-2'-hydoxybenzoyl)-benzoesäurehexylester (auch: Aminobenzophenon), welcher unter dem Handelsnamen Uvinul A Plus bei der Fa. BASF erhältlich ist.

Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind femer soge-30 nannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren. Vorteilhafte Breitbandfilter oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Bis-Resorcinyltriazinderivate mit der folgenden Struktur:

wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ein einzelnes Wasserstoffatom darstellen. Insbesondere bevorzugt sind das 2,4-Bis-([4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

Besonders vorteilhafte Zubereitungen Im Sinne der vorliegenden Erfindung, die sich durch einen hohen bzw. sehr hohen UV-A-Schutz auszeichnen, enthalten bevorzugt mehrere UV-A- und/oder Breitbandfilter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate [beispielsweise das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan], Benzotriazolderivate [beispielsweise das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol)], Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und/oder ihre Salze, das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und/oder dessen Salze und/oder das 2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, jeweils einzeln oder in beliebigen Kombinationen miteinander.

20 Auch andere UV-Filtersubstanzen, welche das Strukturmotiv

5

aufweisen, sind vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beisplelsweise die in der Europäischen Offenlegungsschrift EP 570 838 A1 beschriebenen s-Triazinderivate, deren chemische Struktur durch die generische Formel

wiedergegeben wird, wobei

5

- R einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substitulert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen, darstellt,
- X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,
- 10 R<sub>1</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cydoalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Al kylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

15 bedeutet, in welcher

A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyloder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

R<sub>2</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Al kylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und

einen verzweigten oder unverzweigten C  $_1$ -C $_{18}$ -Alkylrest, einen C $_{5}$ -C $_{12}$ -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C $_{1}$ -C $_{4}$ - Al kylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

bedeutet, in welcher

5

10

A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyloder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

20 wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

Besonders bevorzugte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner ein unsymmetrisch substituiertes s-Triazin, dessen chemische Struktur durch die Formel

wiedergegeben wird, welches im Folgenden auch als Dioctylbutylamidotriazon (INCI: Dioctylbutamidotriazone) bezeichnet wird und unter der Handelsbezeichnung UVASORB HEB bei Sigma 3V erhältlich ist.

5

10

15

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch ein symmetrisch substituiertes s-Triazin, das 4,4',4"-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin (INCI: Octyl Triazone), welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

Auch in der Europäischen Offenlegungsschrift 775 698 werden bevorzugt einzusetzende Bis-Resorcinyltriazinderivate beschrieben, deren chemische Struktur durch die generische Formel

wiedergegeben wird, wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $A_1$  verschiedenste organische Reste repräsentieren.

Vorteilhaft Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner das 2,4-Bls-[[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz, das

2,4-Bis-[[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-ethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 2,4-Bis-[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

10

25

30

5

Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylenbis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

- Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane.
- 20 Die UV-B- und/oder Breitband-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen sind z. B.:
  - 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
  - 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
  - 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-trlazin;
  - Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
  - Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
  - Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
  - sowie an Polymere gebundene UV-Filter.
- 35 Vorteilhafte wasserlösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen sind z. B.:
  - Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie Ihr Natrium-, Kallum- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;

- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.
- Besonders vorteilhafte bei Raumtemperatur flüssige UV-Filtersubstanzen im Sinne der vor-5 liegenden Erfindung sind Homomenthylsalicylat (INCI: Homosalate), 2-Ethylhexyl-2hydroxybenzoat (2-Ethylhexylsalicylat. Octylsalicylat. INCI: Octyl Salicylate). Isopropylbenzyisalicylat und Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2ethylhexyl)ester (2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat, INCI: Octyl Methoxycinnamate) und 4-10 Methoxyzimtsäureisopentylester (Isopentyl-4-methoxycinnamat, INCI: Isoamyl p-Meth-Ethoxycarbonylvinyl)-phenoxy)propenyl)-methoxysiloxan/ oxycinnamate), 3-(4-(2,2-bis Dimethylsiloxan - Copolymer (INCI: Dimethicodiethylbenzalmalonat) welches beispielswelse unter der Handelsbezeichnung Parsol® SLX bei Hoffmann La Roche erhältlich ist.
- 15 Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul® N 539 erhältlich ist.
- Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Filtersubstanzen in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen die Substanzen, die UV-Strahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, in einer Gesamtmenge von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 15,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

#### Vitamine und Vitaminderivate

25

30

35 Hierzu zählen unter anderem die Vitamine A, B<sub>1-8</sub>, B<sub>12</sub>, C, D, E, F, H, K und PP sowie deren Derivate. Diese können erfindungsgemäß vorteilhaft in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 - 7 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-%, jeweils

bezogen auf das Gesamtgewicht der Teilzubereitung, in welcher sie enthalten sind, enthalten sein.

Als erfindungsgemäß bevorzugte Vitaminderivate werden dabei Retinylpalmitat, Ascorbylglucosid, Tocopherylacetat, Tocopherylpalmitat, Niacinamid, Panthenol eingesetzt.

v,

5

10

15

20

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Antioxidantien, Konservierungsmittel, Parfüme, antimikroblelle Wirkstoffe, Mittel zum Verhindem des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Selbstbräuner, Bleichmittel, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weich machende Substanzen, anfeuchtende und/oder feucht haltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Sillikonderivate.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen können wie üblich zusammengesetzt sein und zum Schutz der Haut und/oder der Haare vor Belästigung durch Blut saugende oder beißende Insekten und andere Parasiten dienen. Sie können aber auch primär dem Schutz der Haut vor UV-Strahlung und/oder Hautalterung oder als Pflegeprodukte zur Hautbefeuchtung, Hautpflege nach dem Sonnenbad (sogenannte After-sun- oder Après-sun-Produkte) erfindungsgemäß vorteilhaft verwendet werden.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen in der für Kosmetika und Dermatika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Erfindungsgemäß ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Textils (mit der erfindungsgemäßen Tränkung) als Insekten abwehrendes Mittel für den menschlichen Körper und die den menschlichen Körper und/oder das Textil umgebenden Raum von schneller und lang anhaltender Wirksamkeit.

#### Vergleichsversuche

5

10

20

25

30

#### Versuch I) Auftragungsmenge

Es wurde ein herkömmliches Vlies und ein erfindungsgemäßes, baumwollhaltiges Vlies jeweils mit einer identischen Menge der erfindungsgemäßen Zubereitung getränkt und von 5 Probanden in einem einheitlichen, genau definierten Verfahren auf die Haut aufgetragen. Vor und nach der Auftragung wurde das Tuch gewogen und auf diese Weise die Menge an aufgetragener Zubereitung auf der Haut bestimmt.

Probandenanzahi	Herkömmliches Viies	Baumwollhaltiges Vlies
5	1,52 g (gemittelt)	1,80 g (gemittelt)

Fazit: Mit den erfindungsgemäßen Tüchem lassen sich unter identischen Versuchsbedingungen ca 20% mehr an erfindungsgemäßer Zubereitung auf die Haut auftragen.

#### 15 Versuch II) Insekten abweisende Langzeit-Wirkung

Es wurden je 300-400 Mücken vom Typ aedes aegypti (Männchen und Welbchen) in einem kubischen Käfig (30 x 30 x 30 cm) für die Tests herangezogen. Um sicher zu steilen, dass die Mücken bei der Durchführung des Tests "hungrig" waren, bekamen sie seit dem Vorabend des Tests kein Zuckerwasser mehr als Nahrung. Die Tests wurden am Folgetag zwischen 8 und 11 Uhr morgens durchgeführt. Die Tests wurden unter den Standartbedingungen (27 °C, 70 %-80 % relative Luftfeuchtigkeit) durchgeführt.

Die Tests wurden an 5 Versuchspersonen durchgeführt. Hierzu wurde auf ihren Unterarmen mit dem repellenthaltige n Tuch auf einer Fläche von 500 cm² nach einer einheitlichen, vorgegebenen Prozedur gewischt. Als Test-Tücher (mit jeweils gleichem kosmetischen Trägersystem) dienten:

- eine erfindungsgemäße Zubereitung (A) enthaltend 5 Gew.-% Repellent 3535 aufgebracht auf einem 'Tuch ohne Baumwolle (70% Viskose/30% PET)
- eine Zubereitung (B) enthaltend 5 Gew.-% Repellent 3535 aufgebracht auf einem Tuch mit Baumwollanteil (40% Viskose/50% PET/10% Baumwolle, =erfindungsgemäßes Tuch)

Die Hand der Testperson wurde durch einen Handschuh geschützt, der Oberarm mit einer Plastikmanschette vor den Mücken geschützt.

Zur Durchführung des Tests wurde der präparierte Unterann der Versuchsperson für jeweils eine Testperiode von 10 Minuten in den Mückenkäfig hineingehalten und zwar dergestalt, dass nur die mit der Zubereitung behandelte Hautfläche den Mücken zugänglich war. Der Test wurde in einem Zeitraum von drei Stunden durchgeführt. Es wurde die Zahl der Mücken registriert die

- a) sich der behandelten Hautfläche auf einen Abstand von weniger als 3 cm annäherten und
- b) in die behandelte Hautfläche stachen/bissen.

10 Als Kontrollmessung wurden femer die unbehandelten Unterarme von Testpersonen vermessen.

	Zahl der aktiv (Positiv-Kont		Zahl der Müd Abstand von unterschreite	3 cm	Zahl der Müc stechen/beiß	-
	Zubereitung (A)	Zubereitung (B)	Zubereitung (A)	Zubereitung (B)	Zubereitung (A)	Zubereitung (B)
2 Stunden nach dem Auftragen	ca. 150	ca. 150	50	40	16	2
3 Stunden nach dem Auftragen	ca. 150	ca. 150	30	65	15	8

In diesen Tests konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Baumwolle im Tuch etwa zu einer Halbierung der Mückenangriffe führte.

Die folgenden Beispiele, sollen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfäutern, ohne dass aber beabsichtigt ist, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

20

V

5

# Beispiele

O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial: 40% VIS/50% PET/10% Cott; Tränkung 1: 3,5

	1	2	3	4	5
Glycerylsterat	1,0			0,5	0,25
Polyethylenglycol(40)stearat	5,0		5	_	_
Triglycerinmethylglucosedistearat		5,5	_	_	2,5
Sorbitanstearat		1,5	3		
Cyclomethicon	1,5	5	8,0	5,0	1,5_
Dimethicon	5,0	1,0	5,0	12,0	1,0
Behenylalkohol	1	_	2	1	
Stearylaikohol	_	1	-	1	
Ethylbutylacetylaminopropionat	5	10	15	20	7,5
Cetylstearylalkohol			1	1	_
hydriertes Polyisobuten	0,5	0,75	1,0	2,0	0,25
Octyldodecanol	0,5	1,0	0,75	3,0	0,25
Parfum	g,8,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,
Methylparaben	0,4	0,1	0,05	0,3	0,4
Propylparaben	0,3_	0,4	0,25	0,15	
lodopropynylbutylcarbamat			0,05		0,1
Glycerin	5	10	3	15	7,5
modifizierte Stärke		2,5		0,15	
Wasser	ad 100				

5 O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial; 40% VIS/50% PET/10% Cott; Tränkung 1: 2.5

	6	7	8	9	10
Polyethylenglycol(21)stearylether	1	. !	2,5	2	1,5
Polyethylenglycol(2)stearylether	1	1	4,5	3	2,5
Cetearylglucosid		8			
Cyclomethicon	1,5	5	8,0	2,0	1,5
Dimethicon	5,0	3,0	5,0	1,0	1,0
Behenylalkohol	3	2		1	
Stearylalkohol	3	2		2	
Cetylstearylalkohol	3	4			2
hydriertes Polyisobuten	0,5	0,75	1,0	2,0	0,25
Ethylbutylacetylaminopropionat	5	10	15	20	7,5
Octyldodecanol	0,5	1,0	0,75	3,0	0,25
Glycerin	5	10	15	3	7,5
Panthenol	0,5	1,0	0,75	0,25	0,1
Parfum	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,
Methylparaben	0,4	0,1	0,05	0,3	0,4
Propylparaben	0,3	0,4	0,25	0,15	
Iodopropynylbutylcarbamat			0,05		0,1
modifizierte Stärke	0,5			0,15	
Wasser	ad 100				

O/W-Emulsion mit Repellent: Tuchmaterial: 40% VIS/50% PET/10% Cott: Tränkung 1: 3.5

O/W-Emulsion mit Repellent Tuchmaterial; 40	10 AIDION	0 F L 1/10	to com I	CA INCINE	1: 3,5
	11	12	13	14	15
Glycerylsteratcitrat	1,0	0,5	0,1	0,5	0,3
Polyethylenglycol(20)cetearylether	3,5	1,0	5	1	-
Triglycerinmethylglucosedistearat			1	-	2,5
Ethylbutylacetylaminopropionat	5	5	15	20	7,5
Cyclomethicon		1	1	11	1
Dimethicon	0,5	3,0	0,75	1,5	0,2
Behenylalkohol	1	1	2	1	0,2
Dicaprylylcarbonat	3	_5	10	15	5
Stearylalkohol	_	1	_	1	0,2
Cetylstearylalkohol			1	1	0,2
Tocopherol	0,5	0,5	0,75	0,25	0,1
Octyldodecanol	0,5		0,75	3,0	_0,25
Panthenol	0,5	-	0,75	0,25	0,1
Carbomer	0,05	0,35	0,15	0,1	-
Parfum	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,
Caprylic/Capric Triglycerid	1	5	3	5	10
Methylparaben	0,4	0,3	0,05	0,3	0,4
Propylparaben	0,3		0,25	0,15	
lodopropynylbutylcarbamat	-	_	0,05		0,1
Phenoxyethanol		0,5		0,15	
Sorbitol	10			5	
Butylenglykol		_		5	10
Propylenglykol		_	10	5	
Glycerin		7,5		_	
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

O/W-Emulsion mit Repellent: Tuchmaterial: 40% VIS/50% PET/10% Cott: Tränkung 1: 5

Of W-Emulsion mit Repellent: Tuchmaterial: 40	10 AIGHAN	O L PIVIN	70 OOU, I	TOTIVALIA	1.2
	16	17	18	19	20
Glycerylsteratcitrat	1,0	0,75	0,1	0,5	0,3
Polyethylenglycol(20)cetearylether	1,0		2	1,5	_
Triglycerinmethylglucosedistearat		5,5	_		2,5
Ethylbutylacetylaminopropionat	5	10	15	20	7,5
Cyclomethicon	2	4	6	1	3
Dimethicon		0,5	0,75		1
Behenylalkohol	1		2	1	0,2
Stearylaikohol	_	1	_	1	0,2
Cetylstearylalkohol			1	1	0,2
Mineralöl	0,5	0,75	1,0	2,0	0,25
Octyldodecanol	0,5	1,0	0,75	3,0	0,25
Panthenol	0,5	1,0	0,75	0,25	0,1
Carbomer	0,05	0,1	0,15	0,1	
Parfum	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,
Dicaprylylcarbonat	3	5	10	15	5
Tocopherol	0,5	1,0	0,75	0,25	0,1
Caprylic/Capric Triglycerid	1	2	_ 3	5_	10
Methylparaben	0,4	0,1	0,05	0,3	0,4
Phenonip	0,3	0,4	0,25	0,15	•
lodopropynylbutylcarbamat	_	_	0,05		0,1
modifizierte Stärke		2,5		0,15	
Glycerin	3	5	8	12	10
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial; 40% VI8/50% PET/10% Cott: Tränkung 1; 2,5

O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial; 407	B AIGIST	OFFILE	10 AAM 1	BILLMILM	1; 40
	21	22	23	24	25
Glycerylsteratcitrat	1,0	0,75	0,1	0,5	3,0
Sorbitanstearat	4,5		3,5	1,5	ı
Triglycerinmethylglucosedistearat		5,5	-	5,5	2,5
1-Piperidincarbonsäure-2-(2-hydroxyethyl)-1- methylpropylester	5	10	6	15	10
Ethylbutylacetylaminopropionat	2,5	15	6	2	7,5
Emuől	2	4	6	1	3
Hammamelisextrakt		0,5	0,75		
Kamillenextrakt	1		2	1	0,2
Stearylalkohol		1		1	0,2
Cetylstearylalkohol			1	1	0,2
Mineralöl	0,5	0,75	1,0	2,0	0,25
Octyldodecanol	0,5	1,0_	0,75	3,0	0,25
Pantheno!	0,5	1,0	0,75	0,25	0,1
Carbomer	0,05	0,1	0,15	0,1	
Parfum	q,s,	q,s,_	ą,s,	q,s,	q,s,
Dicaprylylcarbonat	3	5	10	15	5
Tocopherol	0,5	1,0	0,75	0,25	0,1
Caprylic/Capric Triglycerid	1	2	3	5	10
Methylparaben	0,4	0,1	0,05	0,3	0,4
Phenonip	0,3	0,4	0,25	0,15	
Bisabolol			0,05		0,1
modifizierte Stärke		2,5	_	0,15	
Glycerin	3	5	8	12	10
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

### Patentansprüche

5

5

10

20

30

- 1. Textil enthaltend Baumwollfasern getränkt mit einer Zubereitung enthaltend 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester.
- Textil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Zubereitung um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion) handelt.
  - Textil nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Textilstoff gebildet wird aus
    - 1-30 Gewichts-% Baumwollfasern.
    - 9-80 Gewichts-% Viskosefasem und
      - 19-90 Gewichts-% Polyester,
      - jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Textils.
  - 4. Textil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Baumwollfasem im Textil zur Textiloberfläche hin zunimmt.
- Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Textil um ein Tuch aus Vlies-Material handelt.
  - 6. Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Textil eine durchschnittliche Dicke von 0,4 mm bls 2 mm aufweist.
  - 7. Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester in der Zubereitung in einer Konzentration von 1,0 bis 40 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung enthalten ist.
  - 8. Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Tränkungsgrad des Tuches von 2,0 bis 10,0 g/cm beträgt.
- 9. Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung einen oder mehrere entzündungshemmende Substanzen in einer Gesamtkonzentration von 0,1 bis 20,0 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthält.
  - 10. Verwendung eines Textils nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Insekten abwehrendes Mittel für den menschlichen K\u00f6rper und die den menschlichen K\u00f6rper und/oder das Textil umgebenden Raum von schneller und lang anhaltender Wirksamkeit.

#### INIEHNATIONAL SEARCH REPORT

A.	CLAS	SSIFICATI	ON OF	SUBJECT	MATTER	_
IF	PC 7	7 DC	6M13	SUBJECT 3/224	D06M1	3/402

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7-006M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
WO 03/039492 A (BEIERSDORF AG; GOEPPEL, ANJA; BLECKMANN, ANDREAS) 15 May 2003 (2003-05-15) page 1, line 10 - line 19 page 50, line 8 - line 21 page 52, line 5 - line 25 example A6	1,3-10		
EP 1 275 371 A (JOHNSON AND JOHNSON GMBH) 15 January 2003 (2003-01-15) Example 1, Phase 1-N example 3	1,3-10		
WO 01/34213 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY; MAO, HSIANG-KUEN; CHEN, GONG-XIANG; TRIN) 17 May 2001 (2001-05-17) examples II, V, XI, XII	1-10		
	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  WO 03/039492 A (BEIERSDORF AG; GOEPPEL, ANJA; BLECKMANN, ANDREAS) 15 May 2003 (2003-05-15) page 1, line 10 - line 19 page 50, line 8 - line 21 page 52, line 5 - line 25 example A6  EP 1 275 371 A (JOHNSON AND JOHNSON GMBH) 15 January 2003 (2003-01-15) Example 1, Phase 1-N example 3  WO 01/34213 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY; MAO, HSIANG-KUEN; CHEN, GONG-XIANG; TRIN) 17 May 2001 (2001-05-17) examples II, V, XI, XII		

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  'E' earlier document but published on or after the international filling date  'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other spacial reason (as specified)  'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  'P' document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "8" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 March 2005	29/03/2005
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Fiocco, M

#### INTERNATIONAL SEARCH REPUBLI

International Application No

	T/EP2004/052635		
nuetion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  * Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.			
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.		
DE 102 00 731 A1 (BEIERSDORF AG) 24 July 2003 (2003-07-24) cited in the application page 2, line 49 - line 61 page 3, line 60 - line 68	1-10		
•			

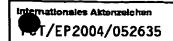
#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No PCT/EP2004/052635

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 03039492	Α	15-05-2003	DE	10154627 A1	15-05-2003
			MO	03039492 A1	15-05-2003
			EP	1443884 A1	11-08-2004
			US	2005002994 A1	06-01-2005
EP 1275371	Α	15-01-2003	EP	1275371 A1	15-01-2003
			BR	0211222 A	10-08-2004
			CA	2456062 A1	23-01-2003
			WO	03005983 A1	23-01-2003
			EP	1408926 A1	21-04-2004
	•		ÜS	2005048856 A1	03-03-2005
WO 0134213	A	17-05-2001	WO	0134213 A1	17-05-2001
			AU	1911400 A	06-06-2001
DE 10200731	A1	24-07-2003	NONE	<del></del>	

#### INTERNATIONALLH HECHERCHENBERICHT



#### A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D06M13/224 D06M13/402

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### 8. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK-7 \qquad D06M$ 

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete tallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröttentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/039492 A (BEIERSDORF AG; GOEPPEL, ANJA; BLECKMANN, ANDREAS) 15. Mai 2003 (2003-05-15) Seite 1, Zeile 10 - Zeile 19 Seite 50, Zeile 8 - Zeile 21 Seite 52, Zeile 5 - Zeile 25 Beispiel A6	1,3-10
X	EP 1 275 371 A (JOHNSON AND JOHNSON GMBH) 15. Januar 2003 (2003-01-15) Example 1, Phase 1-N Beispiel 3	1,3-10
<b>x</b>	WO 01/34213 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY; MAO, HSIANG-KUEN; CHEN, GONG-XIANG; TRIN) 17. Mai 2001 (2001-05-17) Beispiele II,V,XI,XII	1-10
		<del>-                                    </del>

	The state of the s		
	ellere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehman	X	Siehe Anhang Patentfamille
"A" Veröff aber "E" ältere: Anm "L" Veröff sche ande soll o ausg	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jadoch erst am oder nach dem internationalen eidedatum veröftentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer iren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt)	ode Ann Erfin The "X" Verö kan erfin "Y" Verö kan wan	ere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum r dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der neldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der ndung zugrundellegenden Prinzipe oder der für zugrundellegenden one angegeben ist iffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung n allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf iderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden iffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung n nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet den, wenn die Veröffentlichung mit eher oder mehreren anderen
eine 'P' Veröff	fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmebedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		öffantlichungen dieser Kategorie in Varbindung gebracht wird und se Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist Alentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum de	Abschlusses der Internationalen Recherche	Abs	endedatum des Internationalen Recherchenberichts

15. März 2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentilaan 2

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tal. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

F1 OCCO, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
T/EP2004/052635

		T/EP2004/052635					
(Fortsetz	AZUNG) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
degorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Telle Betr. Anspruch Nr.					
	DE 102 00 731 A1 (BEIERSDORF AG) 24. Juli 2003 (2003-07-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 49 - Zeile 61 Seite 3, Zeile 60 - Zeile 68	1-10					

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen ngen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aldenzeichen T/EP2004/052635

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		nt	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 030	39492	A	15-05-2003	DE	10154627	A1	15-05-2003
				WO	•••	A1	15-05-2003
				EP		A1 /	11-08-2004
				US	2005002994	A1 /	06-01-2005
EP 127	 75371	A	15-01-2003	EP	1275371	19.4	15-01-2003
<b>-</b> ,,		• •		BR	0211222	A `S	₹ <sub>2</sub> 10-08-2004
				CA	2456062	A1	3903,23-01-2003
				WO	03005983	A1	23-01-2003
				ΕP	1408926	A1	21-04-2004
				US	2005048856	A1	03-03-2005
WO 013	 34213	A	17-05-2001	WO	0134213	A1	17-05-2001
#U 010	74210	••	., ., ., ., ., .,	AU	1911400	A	06-06-2001
DE 102	 200731	A1	24-07-2003	KEIN	NE		